

Original document

# GELLED OIL-IN-WATER ULTRAFINE EMULSION STABILIZED BY AT LEAST 90% NEUTRALIZED CROSSLINKED POLY(2-ACRYLAMIDE-2- METHYLPROPANESULFONIC ACID, ITS PREPARATION, AND ITS APPLICATION

Publication number: JP10087428

Publication date: 1998-04-07

Inventor: LORANT RALUCA (FR)

Applicant: OREAL (FR)

Classification:





- international: *A61K9/107; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/06; A61K8/30; A61K8/31; A61K8/34; A61K8/37; A61K8/39; A61K8/42; A61K8/58; A61K8/60; A61K8/72; A61K8/81; A61K8/92; A61K8/97; A61K8/98; A61Q1/00; A61Q1/02; A61Q1/10; A61Q3/02; A61Q5/00; A61Q19/00; C08L33/24; A61K9/107; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/30; A61K8/72; A61K8/92; A61K8/96; A61Q1/00; A61Q1/02; A61Q3/02; A61Q5/00; A61Q19/00; C08L33/00; (IPC1-7): A61K7/00; A61K7/02; A61K7/06; A61K9/107; C08L33/24*

- european:

Application number: JP19970170759 19970626

Priority number(s): FR19960008111 19960628

Also published as:

 EP0815846 (A1)  
 US5952395 (A1)  
 FR2750329 (A1)  
 EP0815846 (B1)

## Abstract of JP10087428

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain cosmetics and/or dermatologic composition which are in pleasant and stabilized oil-in-water type emulsion by adding a crosslinked poly(2- acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid) polymer. **SOLUTION:** This composition is in an ultrafine oil-in-water type emulsion in which the average particle size of the small spheres constituting the oil phase is 50-1,000nm and contains at least a crosslinked poly(2-acrylamide-2- methylpropanesulfonic acid) polymer neutralized by at least 90%. The polymer swells with water and contains randomly dispersed the following units a) and b): a) 90-99.9wt.%, based on the whole weight of the polymer, of the unit represented by the formula (X<+> is a cation or a mixture thereof; the cation X<+> may be H<+> in an amount of 10mol% at maximum); b) 0.01-10wt.% of the crosslinking units which originate from at least one monomer containing at least 2 olefinic double bonds. This composition is prepared through the emulsification technique utilizing the phase inversion.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87428

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

A 6 1 K 7/00

識別記号

F I

A 6 1 K 7/00

N

C

F

J

7/02

7/02

審査請求 有 請求項の数40 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-170759

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月26日

(31) 優先権主張番号 9 6 0 8 1 1 1

(32) 優先日 1996年 6月28日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72) 発明者 ラルカ・ローラン

フランス・94320・ティエ・リュ・デ・セ

グランティエール・35

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 少なくとも90%中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)で安定化したゲル化水中油型超微小エマルジョン及びその調製方法並びにその応用

(57) 【要約】

【課題】 化粧品及び皮膚科学用として好適な、快適で安定な水中油型エマルジョンを提供する。

【解決手段】 油相を形成する小球体の平均サイズが50nmから1000nmである水中油型エマルジョンの形態の化粧品及び/または皮膚科学用組成物であって、少なくとも1つの、少なくとも90%中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)ポリマーを含有することを特徴とする組成物。該組成物は、転相を用いる乳化技術によって得られる。

## 【特許請求の範囲】

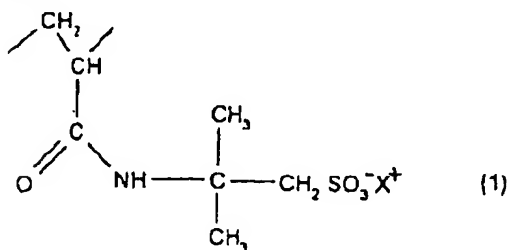
【請求項1】 油相を形成する小球体の平均サイズが50nmから1000nmである水中油型エマルションの形態の化粧品及び／または皮膚科学用組成物であって、少なくとも1つの、少なくとも90%中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)ポリマーを含有することを特徴とする組成物。

【請求項2】 転相を用いる乳化技術によって得られることを特徴とする請求項1記載の組成物。

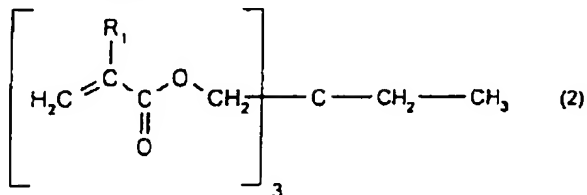
【請求項3】 前記少なくとも90%中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)が、ランダムに分散された、

a) ポリマー全重量に対して90から99.9重量%の、下記一般式(1)で表される単位：

【化1】



(式中、X<sup>+</sup>はカチオンまたはカチオン混合物を示し、



(式中、R<sub>1</sub>は水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルを示す)で表されることを特徴とする請求項3から6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)が、トリメチロールプロパン-トリアクリレートで架橋されることを特徴とする請求項3から7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】 前記式(1)で表されるポリマーが、25℃における2%濃度の水溶液の、ブルックフィールド粘度計、軸4、速度100回転/分で測定した粘度が、1000cP以上であることを特徴とする請求項3から8のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】 前記式(1)で表されるポリマーが、25℃における2%濃度の水溶液の、ブルックフィールド粘度計、軸4、速度100回転/分で測定した粘度が、5000から40000cPであることを特徴とする請求項9記載の組成物。

【請求項11】 前記式(1)で表されるポリマーが、25℃における2%濃度の水溶液の、ブルックフィールド粘度計、軸4、速度100回転/分で測定した粘度

カチオンX<sup>+</sup>の最大10モル%がH<sup>+</sup>であってもよい)、及び、

b) ポリマー全重量に対して0.01から10重量%の、少なくとも2つのオレフィン性二重結合を含む少なくとも1つのモノマーを起源とする架橋単位を含有することを特徴とする請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 前記少なくとも90%中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)が、前記式(1)で表される単位を、ポリマー粒子の水溶液中での流体力学的容積を10から500nmの範囲とし、該粒子の分散を均一かつ単峰形とするのに十分な量で含むことを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項5】 前記少なくとも90%中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)が、98から99.5重量%の前記式(1)で表される単位と、0.2から2重量%の架橋単位とを含むことを特徴とする請求項3または4記載の組成物。

【請求項6】 前記式(1)におけるX<sup>+</sup>が、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>であることを特徴とする請求項3から5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 前記架橋単位モノマーが、下記式(2)：

【化2】

が、6500から35000cPであることを特徴とする請求項10記載の組成物。

【請求項12】 前記架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)が、組成物の全重量に対して0.1から10重量%の濃度で含まれることを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の組成物。

【請求項13】 前記架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)が、組成物の全重量に対して0.1から0.5重量%の濃度で含まれることを特徴とする請求項12記載の組成物。

【請求項14】 水相に分散された脂肪相の液体粒子の平均サイズが、70から350nmの範囲内にあることを特徴とする請求項1から13のいずれかに記載の組成物。

【請求項15】 水相に分散された脂肪相の液体粒子の平均サイズが、70から300nmの範囲内にあることを特徴とする請求項14記載の組成物。

【請求項16】 超微小水中油型エマルションの粒子の90%が、100から300nmのサイズを有し、最大粒子と最小粒子のサイズの違いが20から400nmで

あることを特徴とする請求項1から15のいずれかに記載の組成物。

【請求項17】 前記最大粒子と最小粒子のサイズの違いが30から200nmであることを特徴とする請求項16記載の組成物。

【請求項18】 分散水相が、水、水と多価アルコールの混合物、または、水と水溶性低級アルコールの混合物であることを特徴とする請求項1から17のいずれかに記載の組成物。

【請求項19】 分散水相を、全組成物重量に対して、50から95重量%含有することを特徴とする請求項1から18のいずれかに記載の組成物。

【請求項20】 分散水相を、全組成物重量に対して、70から90重量%含有することを特徴とする請求項19記載の組成物。

【請求項21】 脂肪相が、水中油型エマルジョンに通常用いられる脂肪物質、植物、動物、合成、または鉱物起源のオイル、天然または合成ワックスから選択される化合物またはその混合物を含有することを特徴とする請求項1から20記載の組成物。

【請求項22】 分散された脂肪相を、組成物全重量に対して0.5から50重量%含有することを特徴とする請求項1から21のいずれかに記載の組成物。

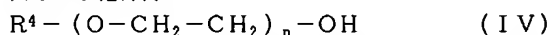
【請求項23】 分散された脂肪相を、組成物全重量に対して10から30重量%含有することを特徴とする請求項22記載の組成物。

【請求項24】  $C_6-C_{30}$ アルキルまたはアシル官能基から選ばれる親油性残基と、グリコール基、グルコース、及びポリオールエーテルから選ばれる親水性残基とを具備する非イオン性化合物から選択される少なくとも1つの乳化剤を含有することを特徴とする請求項1から22のいずれかに記載の組成物。

【請求項25】 前記乳化剤が、9から18のHLBを有することを特徴とする請求項24記載の組成物。

【請求項26】 前記乳化剤が、6から30の炭素原子を含む脂肪アルコールまたは3から16の炭素原子を含むポリオールと14から22の炭素原子を含む脂肪酸の部分エステルにエチレンオキサイドを付加した物質からなる群から選択されることを特徴とする請求項24または25記載の組成物。

【請求項27】 前記乳化剤が、下記化学式(IV)で表される化合物：



(式中、 $R^4$ は、8から28個の炭素原子を含む分枝状または線状、飽和または不飽和の炭化水素残基を示し、 $n$ は8から50の数字を示す)、及び、1以上のグリセリンの部分エステルに4から20モルのエチレンオキサイドを付加した物質からなる群から選択されることを特徴とする請求項26記載の組成物。

【請求項28】  $C_{16}-C_{22}$ 脂肪アルコール、及び、 $C_3-C_6$ ポリオールと $C_{14}-C_{22}$ 脂肪酸のエステルからなる群から選択される少なくとも1つの共乳化剤をさらに含むことを特徴とする請求項24から27のいずれかに記載の組成物。

【請求項29】 前記乳化剤及び共乳化剤を、組成物の全重量に対して0.5から30重量%の割合で含有することを特徴とする請求項24から28のいずれかに記載の組成物。

【請求項30】 前記乳化剤及び共乳化剤を、組成物の全重量に対して2から10重量%の割合で含有することを特徴とする請求項29記載の組成物。

【請求項31】 水性または親油性の従来のゲル化剤及び／または濃化剤、親水性または親油性活性物質、保存剤、皮膚軟化剤、金属イオン封鎖剤、界面活性剤、ポリマー、アルカリ化剤または酸性化剤、充填剤、抗フリーラジカル剤、セラミド、サンスクリーン、殺虫剤、瘦身剤、着色剤、抗菌剤、及び抗フケ剤からなる群から選択される添加剤をさらに含有することを特徴とする請求項1から30のいずれかに記載の組成物。

【請求項32】 請求項1から31のいずれかに記載の組成物を含有することを特徴とする毛髪ケア用製品。

【請求項33】 請求項1から31のいずれかに記載の組成物を含有することを特徴とする皮膚、毛髪、頭皮、まつげ、まゆ、爪、または粘膜ケア用製品。

【請求項34】 請求項1から31のいずれかに記載の組成物を含有することを特徴とするメーキャップ用製品。

【請求項35】 請求項1から31のいずれかに記載の組成物を含有することを特徴とする抗日光用製品。

【請求項36】 請求項1から31のいずれかに記載の組成物を適用することからなることを特徴とする皮膚、毛髪、頭皮、まつげ、まゆ、爪、または粘膜の、治療を除く、化粧方法。

【請求項37】 (A)少なくとも1つの化粧用オイル、(B)少なくとも1つの任意に共乳化剤を含む乳化剤、(D)水、及び、(E)任意に転相温度で安定な添加剤を混合して従来型のエマルジョンを得て、次いで転相領域内またはそれ以上の温度の加熱するか、または、該温度でエマルジョンを調製し、次に、第2の工程において、転相領域より低温まで冷却し、次に、得られたエマルジョンを、上記(C)部分的または完全に中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)ポリマーでゲル化することからなることを特徴とする請求項1から31のいずれかに記載の組成物の調製方法。

【請求項38】 請求項1から31のいずれかに記載の組成物を含有することを特徴とする、顔面及び／または手及び／またはヒトの身体処置用の膏薬または軟膏。

【請求項39】 少なくとも90%中和した架橋ポリ

(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)ポリマーの、脂肪相を形成する小球体の平均サイズが50nmから1000nmである超微小水中油型エマルジョンの形態の化粧品または皮膚科学的組成物のゲル化及び/または濃化のための使用。

【請求項40】 少なくとも90%中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)ポリマーの、脂肪相を形成する小球体の平均サイズが50nmから1000nmである超微小水中油型エマルジョンの形態の化粧品または皮膚科学的組成物の安定化のための使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、転相によって得られ、ゲル化され、そして、少なくとも90%中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)ポリマーで安定化される超微小(ultrafine)水中油型エマルジョンの形態の化粧品及び/または皮膚科学的組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】種々の理由、特に使用をより快適(マイルド、ソフト等)なものにするため、現在の化粧品または皮膚科学的組成物は、水中油型エマルジョン(即ち、水性分散連続相と油性被分散不連続相とからなる物質)、または、油注水型エマルジョン(即ち、油性分散連続相と水性被分散不連続相とからなる物質)の形態で提供されることが多い。水中油型エマルジョンは、適用時に、油注水型エマルジョンを適用したときより、皮膚のソフトな感触を与え、脂っぽくなく、軽い感じがするので、化粧品分野における需要が多い。

【0003】水中油型(以下、O/Wと略記する)エマルジョンの安定性に影響する基本的なパラメータは、分散された油滴の大きさであり、それは、不連続相と連続相の表面張力に関係する。油滴のサイズが小さいほど表面張力は減少しエマルジョンの安定性は向上する。

【0004】水中油型エマルジョンは、一般的に、水中油型の乳化界面活性剤で安定化されるが、この乳化剤は、両性構造を持つために、油/水界面に移動することにより分散された油滴が安定化される。殆どの場合、乳化剤の増加によってエマルジョンの安定性が向上する。乳化剤が高濃度で存在すると、粗い感触、粘着感といった化粧品にそぐわない影響、及び、皮膚、目、及び頭皮への無害性の問題を生ずる。

【0005】従来のO/Wエマルジョンの安定性の問題を解決するために、いわゆる「超微小」の特有のO/Wエマルジョンの調製が提案され、このエマルジョンでは、脂肪相を形成する小球体の平均サイズが定義された限度内、即ち、50から1000nmに制限され、このO/W型超微小エマルジョンは、転相を用いる乳化技術によって得られる。

【0006】この技術は、原理的には、当業者に周知であり、特に、Th. Forster等による「転相(Phase Inversion)」、Cosmetics & Toiletries, vol.106, 1991年12月、49-52頁、及び、T. Mitsui等による、「化粧品の乳化への転相温度の適用(Application of the phase-inversion temperature method to the emulsification of cosmetics)」、American Cosmetics and Perfumery, vol.1.87, 1972年12月、という記事に記載されている。即ち、この原理は以下の通りである。系の転相温度(PITと略す)、即ち、用いる乳化剤の親水性と親油性間の平行に到達する温度より高い温度においてエマルジョンを調製(オイルへ水を導入)し、高温(PIT以上)において、油中水型エマルジョンであるものが、冷却したとき、転相温度において、このエマルジョンが転換され、まさにこの時に、水中油型となり、この転換は、微小エマルジョン状態を通して行われる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】これらのエマルジョンは、極めて流動性であり、青みがかった外観を持つ半透明である。これらのタイプのエマルジョンは、こわれやすく、安定性に多くの問題を有する。クリーム化、数回の冷凍サイクル後の位相のずれ、渦巻き化(coiling)、及び析出といった、同定が困難な現象も観察される。さらに、超微小エマルジョンの調製には、極めて特異的なオイル及び乳化剤を特定の条件で採用する必要があり、ある種の化粧用活性物質及び成分の添加によって粘着性となり、エマルジョンを不安定化することもしばしば起こる。最後に、これらのエマルジョンの極端な流動性は、その使用を、極めて限られた粘度範囲、及び極めて特定の化粧品または皮膚科学的分野に制限し、全ての皮膚に好適ではない。

【0008】理論的に、このタイプのエマルジョンのゲル化は、安定性を向上させ、粘度範囲を広げることができるので、任意の化粧品または皮膚科学的分野での使用を可能にす、あらゆるタイプの皮膚に適応させるために生地を多様化することができる。残念ながら、化粧品に共通に用いられる乳化剤は、殆どが性能不足であり、このタイプのエマルジョンに相容性がないものもある。一般に、従来のゲル化剤は、転相で得られるエマルジョンを均一に濃化し、異なる粘度範囲に安定化させることができない。

【0009】特に、Salcare SC 97といった製品のようなアクリラート/アクリル酸コポリマーは、転相で得られるエマルジョンを不安定化し、Sepigelといった製品のようなアクリルアミド/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸コポリマーは、不均一なエマルジョン及びクリーム化を生ずる。セルロース誘導体及びカルボポール(Carbopol)タイプのポリアクリル系は、粘着感を付与し、安定性に問題がある転相で得られるエマルジョンを改善しない。

【0010】本出願人は、驚くべきことに、転相で得られ、かつ、広い範囲の可能な乳化剤で、用いるオイルに関係なく、あらゆる粘度範囲（例えば、10から30,000cP）で安定なエマルションの調製を可能にする新たな種類の濃化及び／またはゲル化ポリマーを見いだした。この新たな種類のポリマーは、このタイプのエマルションに特有の、上述した問題を全て解決する。また、本出願人は、この新たな種類の濃化及び／またはゲル化ポリマーが、広い範囲の化粧品用活性物質及びアジュバントを、安定性を低下させないで含有することができ、超微小エマルションの調製を可能にすることも見いだした。

【0011】後に定義する本発明のゲル化剤は、低比率で用いる場合、これを含む転相で得られるエマルションの極めて流動性の粘度は変えないが、これらのエマルションに、適用時の被膜形成性、マイルドさ、及び心地よさをあたえる。本発明のゲル化剤の比率を徐々に上げると、流動性のより高いまたは低い、冷感で心地よい滑らかな乳液、または、濃厚さの高いまたは低い、滑らかでマイルドであり、同時に潤沢で軽いクリームを得ることが可能になる。

【0012】本発明のゲル化剤を用いて得られるこの生地が多様化は、転相で得られるエマルションの利用分野の数を増大させ、あらゆるタイプの皮膚に適応させることを可能にする。従来の中油型エマルションと比較すると、後に定義する特定のポリマーでゲル化した本発明の超微小エマルションは、その安定性の他に、マイルドさ、冷たさ、及び心地よさ、並びに、溶融感及び滑り感といった化粧品特性がかなり向上する。

【0013】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明は、油相を形成する小球体の平均サイズが50nmから1000nmである超微小水中油型エマルションの形態の化粧品及び／または皮膚科学用組成物であって、少なくとも1つ、少なくとも90%中和した架橋ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）ポリマーを含有することを特徴とする組成物に関する。本発明の水中油型エマルションは、転相を用いる乳化技術によって得ることができる。

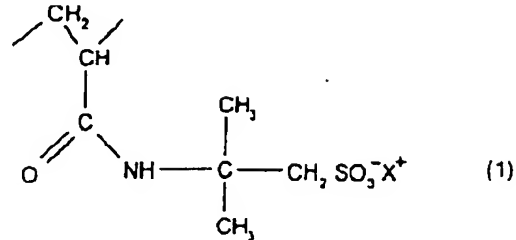
【0014】本発明の少なくとも90%中和した架橋ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）ポリマーは、水溶性または水膨潤性である。このポリマーは、一般的に、ランダムに分散された下記a)及びb)を含有することを特徴とする。

a) ポリマー全重量に対して90から99.9重量%

の、下記一般式(1)で表される単位：

【0015】

【化3】



【0016】上記式(1)において、X<sup>+</sup>は、カチオンまたはカチオン混合物を示し、カチオンX<sup>+</sup>の最大10モル%がH<sup>+</sup>であってよい。

b) ポリマー全重量に対して0.01から10重量%の、少なくとも2つのオレフィン性二重結合を含む少なくとも1つのモノマーを起源とする架橋単位。

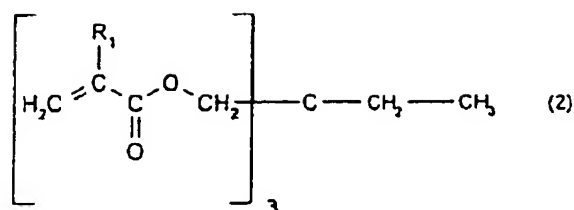
【0017】本発明のポリマーは、前記式(1)で表される単位を、ポリマー粒子の水溶液中での流体力学的容積を10から500nmの範囲とし、該粒子の分散を均一かつ単峰形とするのに十分な数で含むのが好ましい。本発明のポリマーは、98から99.5重量%の前記式(1)で表される単位と、0.2から2重量%の架橋単位とを含むのが特に好ましい。

【0018】X<sup>+</sup>は、カチオンまたはカチオン混合物を示すが、特に、プロトン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンと等価なカチオン、またはアンモニウムイオンから選択されるのが好ましい。より詳細には、カチオンの90から100モル%がNH<sub>4</sub><sup>+</sup>カチオンであり、0から10モル%がプロトン(H<sup>+</sup>)であるのが好ましい。

【0019】少なくとも2つのオレフィン性二重結合を含む架橋単位モノマーは、例えば、ジプロピレングリコールジアリルエーテル、ポリグリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキノンジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタノールまたは他のアリルまたはビニルエーテル多価アルコール、テトラエチレングリコールジアクリラート、トリアリルアミン、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミド、及びジビニルベンゼンから選択される。少なくとも2つのオレフィン性二重結合を含む架橋単位モノマーは、特に、下記一般式(2)で表されるものが好ましい。

【0020】

【化4】



式中、 $R_1$ は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキルを示し、特に、トリメチロールプロパン-トリアクリラートが好ましい。

【0021】本発明のポリマーの重合反応は、線状鎖のみならず分枝または架橋したポリマー分子も生成する。これらの分子は、特にレオロジー挙動、中でも、光の動散乱によって特性化できる。光の動散乱による分子の特性化の場合、ポリマー構造の流体力学的容積の分散が測定される。水に溶解した高分子は、フレキシブルであり、水分子からなる溶媒和の殻で取り囲まれている。本発明のような荷電したポリマーでは、分子サイズは水中の塩の量に依存する。極性溶媒中では、ポリマーの主鎖に沿った均一な電荷は、ポリマー鎖の大きな膨潤を生ずる。塩の量の増加という事実は、溶媒中の電解質の量を増加させ、ポリマーの均一な電荷を遮蔽する。溶媒和の殻を持つ分子に加えて、溶媒分子はポリマーの空洞に結合する。この場合、溶媒分子は溶液中の高分子の一部を形成し、同じ平均速度で移動する。よって、流体力学的容積は、高分子とこれらの溶媒和分子の一次関数で表される。

【0022】流体力学的容積 $V_h$ は、下記の式で定義される。

$$V_h = M/N_A \times (V_2 + dV_1)$$

ここで、 $M$ は、非溶解高分子のグラム単位の重量を示し、 $N_A$ は、アボガドロ数を示し、 $V_1$ は溶媒の比容積を示し、 $V_2$ は高分子の比容積を示し、 $d$ は、1グラムの非溶解高分子に伴う溶媒のグラム単位の重量を示す。流体力学的粒子が球状である場合、下記の式を用いて流体力学的容積から流体力学的半径を計算することは容易である。

$$V_h = 4\pi R^3/3$$

ここで、 $R$ は、動的半径を示す。

【0023】流体力学的粒子が完全球体である場合は極めて稀である。殆どの合成ポリマーは、密集した構造や高度に偏心した楕円構造を含む。この場合、半径の決定は、摩擦の観点から、考慮すべき粒子と等価な球体について行われる。一般的な決まりとして、操作は分子量分布、従って、流体力学的容積及び半径に対してなされる。多数の二粒子系の場合、拡散係数の分布は計算されねばならない。この分布から、半径の分布及び流体力学的容積の分布に関連する結果が演繹される。

【0024】本発明のポリマーの流体力学的容積は、特に、下記のストークス-アインシュタインの式で表され

る拡散係数 $D$ から、動的散乱によって決定される。

$$D = kT/6\pi\eta R$$

ここで、 $k$ は、ボルツマン定数を示し、 $T$ は、ケルビン単位の絶対温度を示し、 $\eta$ は、溶媒（水）の粘度を示し、そして、 $R$ は流体力学的半径を示す。拡散係数 $D$ は、下記の文献に記載されているような、レーザー散乱によるポリマー混合物の特性化の方法に従って測定される。

(1) Pecora, R.; Dynamic Light Scattering; Plenum Press, New York, 1976;

(2) Chu, B.; Dynamic Light Scattering; Academic Press, New York, 1994;

(3) Schmitz, K.S.; Introduction to Dynamic light Scattering; Academic Press, New York, 1990;

(4) Provincher, S.W.; Comp.Phys., 27, 213, 1982;

(5) Provincher, S.W.; Comp.Phys., 27, 229, 1982;

(6) ALV Laservertriebsgesellschaft mbH, Robert Bosch Str. 47, D-63225 Langen, Germany;

(7) ELS-Reinheimer Strasse 11, D-64846 Gross-Zimmern, Germany;

(8) Chi Wu, et al., Macromolecules, 1995, 28, 4914-4919.

【0025】特に好ましいポリマーは、25℃における2%濃度の水溶液の、ブルックフィールド粘度計、軸4、速度100回転/分で測定した粘度が、1000cP以上、より好ましくは5000から40000cPの範囲、さらに好ましくは、6500から35000cPの範囲にあるものである。本発明の架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)類は、以下の工程を具備する製造方法に従って得られる。

(a) 遊離形態の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸モノマーを、tert-ブタノール、または、水とtert-ブタノールの溶液に分散または溶解する。

(b) 工程(a)で得られたモノマー溶液または分散液を、1または数種の無機または有機塩基、好ましくは、ポリマーのスルホン酸基の90から100%の範囲の中和度を得ることのできる量のアンモニア水( $NH_3$ )で中和する。

(c) 工程(b)で得た溶液または分散液に、架橋モノマーを添加する。

(d) フリーラジカル開始剤の存在下、10から150℃の温度で、通常のラジカル重合を行い、tert-ブタノ

ールに基づいて、溶液または分散液中にポリマーを析出させる。

【0026】本発明のエマルションの組成物の一部を形成する脂肪相の性質は、決定的ではなく、水中油型エマルションの調製に好適なものとして既に一般に知られている任意の化合物からなってもよい。特に、これらの化合物は、種々の脂肪物質、植物、動物、合成、または鉱物起源のオイル、天然または合成ワックス等から、単独または混合物として選択することができる。脂肪相の組成物の一部を形成することのできるオイルの中で、以下のものを特に挙げることができる。

- ・流動パラフィン及び液体ペトロラタム等の鉱物油、
- ・ベルヒドロスクアレンなどの動物起源の油、
- ・スイート・アーモンド油(sweet almond oil)、アボカド油、ひまし油、オリーブ油、ホホバ油、ゴマ油、アメリカホドイモ油、ブドウ種油、ナタネ油、コブラ油、ハシバミ油、 Sheaバター、パーム油、杏仁油、カロフィラム(calophyllum)油、米穀油、コーン胚芽油、小麦胚芽油、大豆油、ひまわり油、マツヨイグサ油、紅花油、トケイソウ油、及びライ麦油等の植物起源の油、
- ・パーセリン油、ミリスチン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸セチル、パルミチン酸イソプロピル、アジピン酸イソプロピル、アジピン酸エチルヘキシル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ヘキサデシル、ステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソセチル、オレイン酸デシル、ラウリン酸ヘキシル、ジカプリン酸ポリビネングリコール、及び、ラノリン酸イソプロピル及びラノリン酸イソセチル等のラノリン酸エステル、イソパラフィン、及び、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン- $\alpha$ -オレフィン)などの合成油。

【0027】本発明のエマルションで用いられる他のオイルとして、 $C_{12}$ - $C_{18}$  脂肪アルコールの安息香酸エステル(Finetex社のFinsolv)、ラウリル、セチル、ミリスチル、ステアリル、パルミチル、及びオレイルアルコールなどの脂肪アルコール、及び2-オクチルドデカノール、アセチルグリセリド、アルコールやグリコール及びグリセリンなどの多価アルコールのオクタン酸及びデカン酸エステル、セチルアルコールなどのアルコールまたは多価アルコールのレシノール酸エステル、カプリン酸/カプリル酸トリグリセリド、 $C_{10}$ - $C_{18}$  飽和脂肪酸のトリグリセリドなどの脂肪酸トリグリセリド、フッ素化及び過フッ化オイル、ラノリン、水素添加ラノリン、アセチル化ラノリン、及び最後に、揮発性または不揮発性シリコーン油、例えば、ポリメチルシロキサン、ポリメチルフェニルポリシロキサン、フッ素化シリコーン類、及び脂肪アルコールまたはポリオキシアルキレンで修飾されたポリシロキサンを挙げることができる。

【0028】本発明の組成物に不可欠な特徴は、分散水相中の脂肪相の液体粒子(または小球体)の平均サイズ

が、極めて特定の限度内、即ち、50から1000nmの範囲内にあることである。この平均サイズは、好ましくは、70nmから350nm、さらに好ましくは、70nmから300nmである。本発明の組成物は、通常は、極めて狭い多分散性によって特徴づけられる。一般的な決まりでは、本発明の超微小水中油型エマルションの粒子の90%が、100から300nmのサイズを有する。最大粒子と最小粒子とのサイズの差は、一般的には20から400nm、好ましくは30から200nmであるが、(PITエマルションまたは微小エマルション以外の)従来のエマルションでは、最大及び最小粒子の間のサイズの差は、一般的に1000nmより大きい。

【0029】従来は、分散水相は、水または水と多価アルコール、例えば、グリセリン、プロピレングリコール及びソルビトールとの混合物、あるいは、水と水溶性低級アルコール、例えば、エタノール、イソプロパノールまたはブタノールの混合物(水性アルコール性溶液)であり、当然のことながら、ある種の従来の化粧品アジュバントを含んでもよい。本発明のエマルションの水相及び/または油相に、(その水溶性及び/または油溶性によって)存在してもよい従来の化粧品アジュバントの中で、イオン性または非イオン性濃化剤、軟化剤、酸化防止剤、不透明化剤、安定化剤、皮膚軟化剤、殺虫剤、水和剤、ビタミン、香料、保存剤、充填剤、金属イオン封鎖剤、染料、親水性または親油性活性物質、界面活性剤、ポリマー、アルカリ化剤または酸性化剤、抗フリーラジカル剤、セラミド、サンスクリーン、瘦身剤、着色剤、抗菌剤、及び抗フケ剤、または、日光ケア製品の分野で通常用いられる成分を特に挙げることができる。もちろん、当業者は、本発明の組成物の有する有利な特性を、添加によって損なうまたは実質的に損なうことないように、本発明の組成物に添加するのに最適な化合物を注意深く選択するだろう。

【0030】本発明の組成物は、超微小エマルションを調製及び得るために必要とされる界面活性剤または乳化剤をさらに含んでもよい。この点は後に詳細に説明する。これらは、エマルションを調製する際に、エマルションを調製するのに必要な界面活性剤の量を実質的に減少させる目的で、ある種の特定の共乳化剤を含有してもよい。本発明で用いられる乳化剤は、好ましくは、例えば $C_6$ - $C_{30}$ アルキルまたはアシル官能基といった親油性残基と、例えばグリコール基、グルコース及びポリオールエーテルからといった親水性残基とを具備する非イオン性化合物から選択される。これらのHLBは、9から18の範囲でよく、より好ましくは、9.5から11.5である。

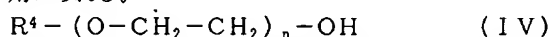
【0031】乳化剤のHLB(親水性-親油性比率)は、下記の式に従って計算される。

$$HLB = (100 - L) / 5$$



ここで、Lは、分子全体に対する親油性基（即ち、 $C_8$ — $C_{28}$ アルキルまたはアシル基）の重量%である。本発明で好ましく用いられる比イオン性乳化剤として、特に、6から30個の炭素原子を有する脂肪アルコールまたは3から16個の炭素原子を有するポリオールと14から22個の炭素原子を有する脂肪酸との部分エステルに、エチレンオキシドを付加した製品を挙げることができる。脂肪アルコールにエチレンオキシドを付加した製品は商業的に入手可能である。ポリオールと脂肪酸との部分エステルにエチレンオキシドを付加した製品は、グリセリンのエステルまたはソルビトールの脂肪酸モノまたはジエステルのエトキシ化によって容易に得られる。

【0032】下記式（IV）で表される乳化剤が好適に用いられる。



式中、 $R^4$ は、8から28個の炭素原子を含む分枝状または線状、飽和または不飽和の炭化水素残基を示し、 $n$ は8から50、好ましくは8から30の数字を示す。また、1以上のグリセリンの部分エステルに4から20モルのエチレンオキシドを付加した物質も好ましく用いることができる。グリセリンの部分エステルとは、例えば、1モルのグリセリンの1または2モルの $C_{10}$ — $C_{20}$ 脂肪酸でのエステル化で得られる $C_{10}$ — $C_{20}$ 脂肪酸のモノ、ジ、及びトリグリセリドの混合物を意味する。用いられる乳化剤は、好ましくは、ベヘニルアルコールと9エチレンオキシドの縮合物、またはオキシエチレン化セチルアルコール、及び／または12から15モルのエチレンオキシドを含むステアシルアルコールである。

本発明の乳化剤に加えて、好ましくは、 $C_{16}$ — $C_{22}$ 脂肪アルコールまたは $C_3$ — $C_6$ ポリオールと $C_{14}$ — $C_{22}$ 脂肪酸との部分エステルから選択される共乳化剤をさらに含んでもよい。特にグリセリンと $C_{14}$ — $C_{22}$ 脂肪酸とのエステルを選択して用いるのが好ましい。

【0033】本発明の水中油型エマルションは、好ましくは以下の組成を有する。

(i) 水相：全組成物に対して、50から90重量%、好ましくは70から90重量%。

(ii) 油相：全組成物に対して、0.5から50重量%、好ましくは10から30重量%。

(iii) 部分的または完全に中和した架橋ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）ポリマー：全組成物に対して、0.1から10重量%、好ましくは0.1から5重量%。

(iv) (共) 乳化剤：全組成物に対して、0.5から30重量%、好ましくは2から10重量%。

【0034】本発明の他の主題は、これらのエマルションの調製方法である。本発明のエマルションは転相によって得られるが、以下の工程を特徴とする。

(A) 少なくとも1つの化粧用オイル、(B) 少なくとも

も1つの任意に共乳化剤を含む乳化剤、(D) 水、及び、(E) 任意に転相温度で安定な添加剤を混合して従来型のエマルションを得て、次いで、転相領域内またはそれ以上の温度の加熱するか、または、該温度でエマルションを調製し、次に、第2の工程において、転相領域より低温まで冷却し、次に、得られたエマルションを、(C) 部分的または完全に中和した架橋ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）ポリマーでゲル化する。

【0035】与えられた組成物の転相温度範囲は、組成物のサンプルを加熱して電導度を測定することによって確立される。転相温度範囲に到達すると、エマルションの電導度が急速に上昇する。転相範囲においては、5から15℃の温度範囲に渡って、センチメートル当たり約50マイクロジーメンズの電導度の上昇が観察されるが、転相範囲の外側では、同じ温度範囲で、センチメートル当たり焼く5マイクロジーメンズしか上昇しない。

【0036】本発明の組成物は、顔面、手、身体処置またはケア用クリーム、皮膚、頭皮または粘膜の保護またはケア用または皮膚洗浄用ボディクリームといったケア及び／または衛生製品に用いることができる。本発明の組成物は、毛髪ケア用製品に用いることができる。本発明の組成物は、抗日光製品にも用いることができる。本発明の組成物は、メーキャップ用製品にも用いることができる。

【0037】本発明の他の主題は、皮膚、毛髪、頭皮、まつげ、まゆ、爪、または粘膜の、非治療的化粧方法であり、上記の組成物を、この組成物を使用する通常の技術に従って基体に適用することの特徴とする。例えば、皮膚、頭皮、及び／または粘膜へのクリームまたは乳液の適用である。処置のタイプは、組成物に含有される活性物質によって変化する。

【0038】本発明の他の主題は、上記の組成物の、顔面及び／または手を含むヒトの身体処置用、特に座瘡及び脂肪性皮膚の黒頭の処置用の膏薬または軟膏の調製における使用である。

【0039】本発明の他の主題は、上記のポリマーの、脂肪相を形成する小球体の平均サイズが70 nmから1000 nmである超微小水中油型エマルションの形態の化粧品及び／または皮膚科学的組成物の、ゲル化及び／または濃化のための使用である。

【0040】本発明の他の主題は、上記のポリマーの、脂肪相を形成する小球体の平均サイズが70 nmから1000 nmである超微小水中油型エマルションの形態の化粧品及び／または皮膚科学的組成物の安定化のための使用である。

【0041】

【実施例】以下の実施例によって本発明を例示するが、本発明はこれらに限定されない。

調製例A

スターラー、還流管、温度計及び窒素ガス及びアンモニア水用管を備えた5リットルの丸底フラスコに、2006.2gのtert-ブタノールを充填し、次いで340.0gの2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を添加して、機械的攪拌で溶液中に分散させた。30分後に、アンモニア水を上部管を通して丸底フラスコに添加し、pHが6-6.5のオーダーになるまで、反応混合物を室温に30分間放置した。32.0gのトリメチロールプロパントリアクリラートの25%tert-ブタノール溶液を導入し、次いで、60℃の加熱をかける一方、フラスコ内に窒素を即座に導入して反応混合物を不活性にした。この温度に到達したとき、過酸化ジラウリルを添加した。反応が即座に起こり、温度の上昇と重合物の析出が見られた。重合開始から15分後、窒素流を導入した。開始剤導入から30分後、反応混合物の温度は最高65-70℃に到達した。この温度に到達してから30分後、混合物を加熱して還流させ、この条件で2時間保持した。反応中に濃厚なペーストの形成が見られた。得られた生成物を室温に冷却して濾過した。回収したペーストは、真空下、60-70℃で24時間乾燥させた。391gの、中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)が得られ、25℃における2%濃度の水溶液の、ブルックフィールド粘度計、軸4、速度100回転/分で測定した粘度が、1500cPから35000cPであった。ポリマーの粘度は、所望の化粧品への応用に依りて、従来の手段で選択し制御される。得られたポリマーの水溶液中での流体力学的半径は、動的光散乱によって、440nmと決定された。

## A相

パルミチン酸オクチル	5重量%
シクロジメチルシロキサン	5重量%
水素添加イソパラフィン	5重量%
オキシエチレン化ベヘニルアルコール(9EO)	4.5重量%

## B相

グリセリン	3重量%
蒸留水	13重量%
保存剤	適量

## C相

蒸留水	50重量%
-----	-------

## D相

調製例Aで調製したアンモニア水で中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、25℃の2%濃度の水溶液において、1600cPのオーダーの粘度を有する

ゲル化剤の濃度(0.2、0.5、または1重量%)に依りて、半透明性が向上または低下し、濃厚さが増大または減少した製剤が得られ、室温、4℃、37℃での2ヶ月保存、45℃で1ヶ月後、及び10回の凍結/解凍サイクル後で安定であった。

## 【0042】調製例B

スターラー、還流管、温度計及び窒素ガス及びアンモニア水用管を備えた5リットルの丸底フラスコに、2006.2gのtert-ブタノールを充填し、次いで340.0gの2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を添加して、機械的攪拌で溶液中に分散させた。30分後に、アンモニア水を上部管を通して丸底フラスコに添加し、pHが6-6.5のオーダーになるまで、反応混合物を室温に30分間放置した。19.2gのトリメチロールプロパントリアクリラートの25%tert-ブタノール溶液を導入し、次いで、60℃の加熱をかける一方、フラスコ内に窒素を即座に導入して反応混合物を不活性にした。この温度に到達したとき、過酸化ジラウリルを添加した。反応が即座に起こり、温度の上昇と重合物の析出が見られた。重合開始から15分後、窒素流を導入した。開始剤導入から30分後、反応混合物の温度は最高65-70℃に到達した。この温度に到達してから30分後、混合物を加熱して還流させ、この条件で2時間保持した。反応中に濃厚なペーストの形成が見られた。得られた生成物を室温に冷却して濾過した。回収したペーストは、真空下、60-70℃で24時間乾燥させた。391gの、中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)が得られ、25℃における2%濃度の水溶液の、ブルックフィールド粘度計、軸4、速度100回転/分で測定した粘度が、7000cPのオーダーであった。得られたポリマーの水溶液中での流体力学的半径は、動的光散乱によって、160nmと決定された。

## 【0043】実施例1

## 【0044】方法

A相及びB相を60℃に加熱して均一化した。B相は、緩慢に攪拌しながらA相にゆっくり添加し、混合物を約80℃の転相温度(PIT)まで加熱した。得られた油注水型エマルションは、実際に透明で極めて青みがかっていた。加熱を止め、緩慢な攪拌を続けながらC相を投入した。室温において、転相により水中油型エマルションが得られ、次いでこれをD相に投入し、モリッツ・タービン等で適当に攪拌して全体を均一にした。

## 【0045】比較例

上記実施例1の本発明の組成物1a、1b、及び1cは、各々、0.2、0.5、及び1重量%の90%以上中和した架橋ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)を含有するが、これらを、従来技術の組成物2a、2b、及び2c、並びに、3a、3b、及び3cと比較した。これらの組成物は、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)の代わりに、同量の従来のゲル化剤を含有している。組成物2a、2b、及び2c、並びに、3a、3b、及び3cは、下記の組成を有する。組成物2a、2b、2c：各々、実施例1の組成物1a、1b、1cと同じであるが、D相に、各々0.2、0.5及び1重量%の、Seppic社から市販のSpigelという製品のような、エマルジョン中の、部分的または完全に中和した架橋アクリルアミド/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン

酸コポリマーを含有する。組成物3a、3b、3c：各々、実施例1の組成物1a、1b、1cと同じであるが、D相に、0.5重量%の、Allied Colloids社から市販のSalcare SC 97という製品のような、エマルジョン中の、アクリル酸/アクリル酸ナトリウムコポリマーを含有する。

【0046】これら全ての組成物を、実施例1と同じだがゲル化相Dを含有しない対照用組成物4とも比較した。組成物1a、1b、1c、及び組成物2a、2b、2c、並びに、組成物3a、3b、3cは、実施例1に記載した方法で調製した。それらの最終的外観を観察し、それらの貯蔵及び凍結/解凍サイクル後の安定性を試験した。結果を下記の表1に示す。

【0047】

【表1】

組成物	外観	安定性
1a	青みがある 極めて流動性 均一	室温、4℃、37℃で2ヶ月安定 45℃で1ヶ月安定 10回の凍結/解凍サイクル後で安定
1b	僅かに青みあり 滑らか かなり濃厚 均一	室温、4℃、37℃、45℃で2ヶ月安定 10回の凍結/解凍サイクル後で安定
1c	微細、白色で 濃厚なクリーム 均一	室温、4℃、37℃、45℃で2ヶ月安定 10回の凍結/解凍サイクル後で安定
2a, 2b, 2c	不透明 不均一	調整後数時間でクリーム化が見られた 2日後にエマルジョンは不均一
3a, 3b, 3c	不透明 不均一	不安定なエマルジョン 2相に分離
4	青みがある 極めて流動性 均一	調整後数日で、フラスコの底にゲル化相の析出 が現れた

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

A61K 7/06

9/107

C08L 33/24

識別記号

F I

A61K 7/06

9/107

C08L 33/24

B